

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

AA- 1985-149238/198525|
XR- <XRAM> C85-065044|
TI- Water-repellent and oil repellent composition - contg. per-fluoroalkyl
urethane and functional gp. contg. organopolysiloxane|
PA- SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE)|
NC- 001|
NP- 002|
PN- JP 60081278 A 19850509 JP 83190369 A 19831012 198525 B|
PN- JP 88036640 B 19880721 198833|
AN- <LOCAL> JP 83190369 A 19831012|
AN- <PR> JP 83190369 A 19831012|
FD- JP 60081278 A |
LA- JP 60081278(7)|
AB- <BASIC> JP 60081278 A
Compsn. comprises 70-99.9 pts.wt. of (a) perfluoroalkyl urethane
cpd! and 0.1-30 pts.wt. of (b) a functional gp.-contg.
organopolysiloxane.
Pref. (b) is of formula (I). (A is -R3X; R3 is 1-10C divalent
hydrocarbon; X is functional gp.; R2 is 1-10C (un)subst. monovalent
hydrocarbon; a = 0.01-3; b = 0-2 and (a+b) = 1-3.
Pref. (a) is produced from perfluoroalkyl gp.-contg. alcohol or
perfluoroalkyl gp.-contg. glycol and organic isocyanate or isocyanate
polymer.
USE/ADVANTAGE - The compsn. imparts good water-repellent and
oil-repellent properties, lubricating properties, etc. to raw stock.
The raw stock treated with the compsn. has good spinning properties,
etc. and is used in carpet mfr., etc.
0/0|
DE- <TITLE TERMS> WATER; REPEL; OIL; REPEL; COMPOSITION; CONTAIN; PER;
FLUOROALKYL; URETHANE; FUNCTION; GROUP; CONTAIN; ORGANO; POLYSILOXANE|
DC- A26; A87; F06|
IC- <ADDITIONAL> C09K-003/18; D06M-013/38; D06M-015/64|
MC- <CPI> A05-G01E; A06-A00E1; A07-A03; A12-G03; F03-C02; F03-C02A|
FS- CPI||

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-81278

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)5月9日
 C 09 K 3/18 1 0 4 7229-4H
 // D 06 M 13/38 7107-4L
 15/643 7107-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 撥水撥油剤組成物

⑯ 特 願 昭58-190369

⑰ 出 願 昭58(1983)10月12日

⑱ 発 明 者 阿 部 晃 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
 ⑲ 発 明 者 田 中 正 喜 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
 ⑲ 発 明 者 大 橋 博 司 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
 ⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

記載の撥水撥油剤組成物。

1. 発明の名称

撥水撥油剤組成物

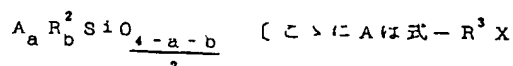
3. 発明の詳細な説明

本発明は撥水撥油剤組成物、特に繊維物用原
 綿に撥水撥油性、防汚性を付与するための撥水撥
 油剤組成物に関するものである。

2. 特許請求の範囲

1. パーフルオロアルキルウレタン化合物70～
 99.9重量部と官能基含有オルガノポリシロキ
 サン0.1～30重量部とからなることを特徴と
 する撥水撥油剤組成物。

2. 官能基含有オルガノポリシロキサンが一般式



(R^3 は炭素数1～10の2価炭化水素基、 X
 は官能基)で表わされる基、 R^2 は炭素数1～
 10の非置換または置換1価炭化水素基、

$0.01 \leq a < 3$ 、 $0 \leq b < 2$ 、 $1 \leq a+b \leq 3$

]で示されるものである特許請求の範囲第1項

繊維物、特にカーベットの防汚加工は、従来、
 紡織により得られたカーベットに撥水撥油剤をス
 プレー加工するか、またはこれを撥水撥油剤中で
 浸漬加工するという方法で行なわれているが、こ
 の方法ではカーベット繊維の内部にまで加工剤が
 浸透しないために、十分な撥水撥油性、耐ドライ
 クリーニング性が付与されないという不利があつ
 た。そのため、このカーベット処理については織
 製する前の原綿を撥水撥油剤としてのパーフルオ
 ロアルキルアクリル系共重合体やパーフルオロ
 アルキルウレタン化合物で処理するという方法も検
 討されているが、この前者による場合には処理さ

れた原綿が潤滑性、柔軟性に欠けるものとなるため紡績性がわるくなり、これから織成されたカーベットが耐ドライクリーニング性の不足したものになるという欠点があり、また後者によるときには、柔軟性はよくなるが糸に粘着性が与えられるために紡績性のわるいものになるという不利があった。

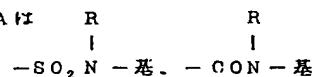
本発明はこのような不利を解決した原綿処理用の撥水撥油剤組成物に関するものであり、これはパーフルオロアルキルウレタン化合物70〜99.9重量部と官能基含有オルガノポリシロキサン0.1〜30重量部よりなることを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らはカーベット用の原綿処理に使用する撥水撥油剤の改良について種々検討した結果、従来公知のパーフルオロアルキルウレタン化合物に官能基をもつオルガノシロキサンを添加すると撥水撥油性にすぐれ、かつカ

ーベットに加工する際の紡績性にもすぐれた原綿を得ることができるということを見出すと共に、このオルガノシロキサンの種類さらにはこの添加量などについても研究を進め本発明を完成させた。

本発明の撥水撥油剤組成物を構成する主材としてのパーフルオロアルキルウレタン化合物は従来カーベット用原綿処理剤として公知のものでよく、

これは1)式 R_f-A-OH (ここに R_f は炭素数4〜16の直鎖状または分枝状のパーフルオロアルキル基、Aは



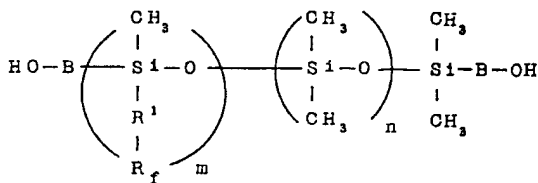
(Rは水素原子または炭素数12以下のアルキル基、置換アルキル基)、フェニレン基、ジオルガノシロキシ基から選択される2価の有機基)で示されるパーフルオロアルキル基含有アルコール、

または式



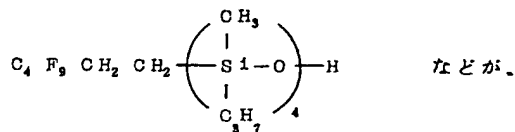
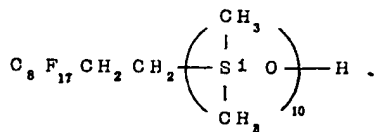
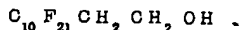
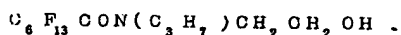
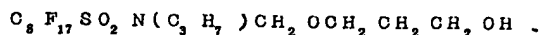
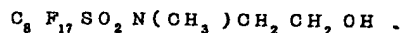
(ここにBは非置換または置換の2価の炭化水素基、あるいはジオルガノシロキシ基、 R^1 は非置換または置換の2価炭化水素基あるいはチオアルキレン基、 R_f は前記に同じ)

あるいは式



(ここにB、 R^1 、 R_f は前記に同じ、m、nは1〜500)で示されるパーフルオロアルキル基含有グリコール化合物と、2)有機イソシアネートまたはイソシアネートポリマー、とから合成されたものとすればよい。

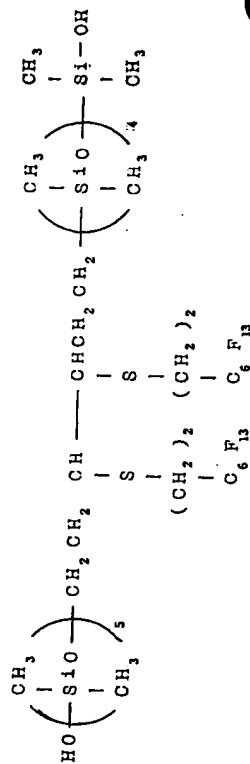
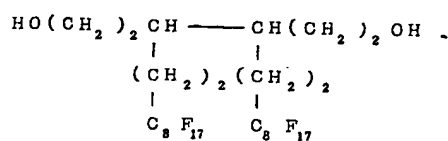
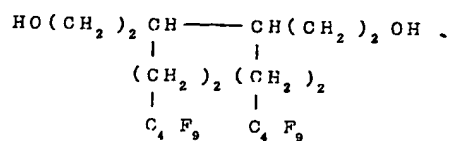
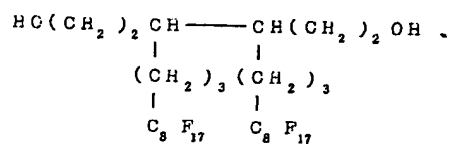
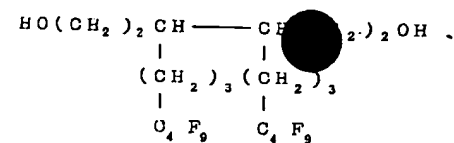
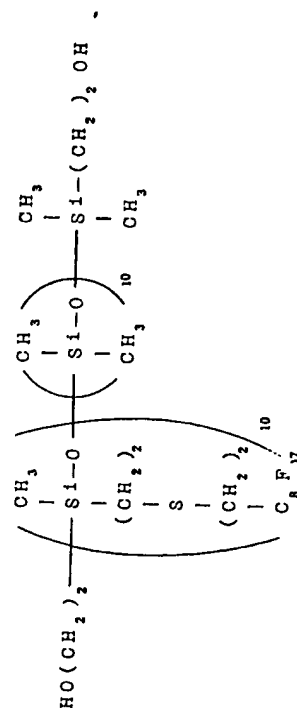
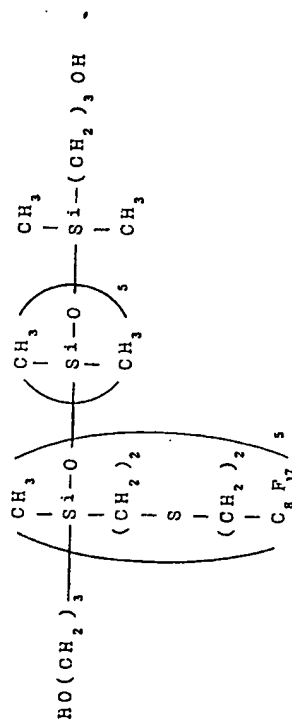
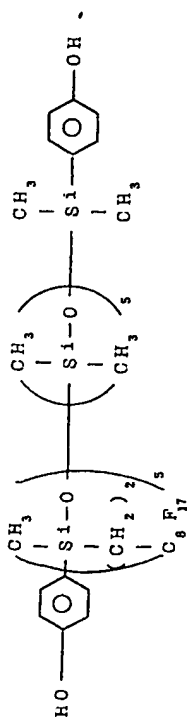
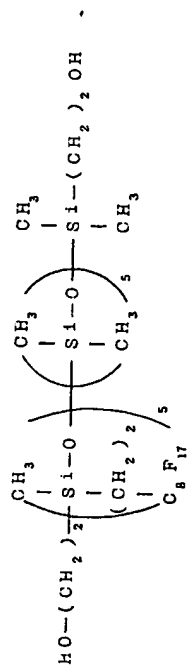
この式 R_f-A-OH で示されるアルコールとしては



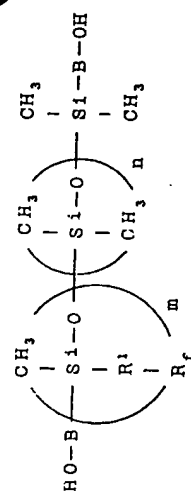
式 $HO-B-CH-CH-B-OH$ で示されるグリコ



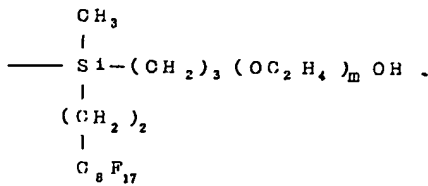
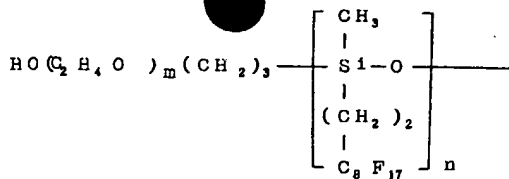
ールについては、



などが例示され、式



で示されるグリコールについては、

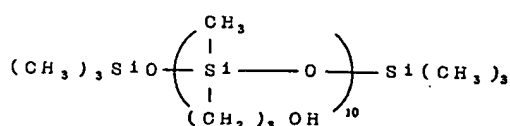
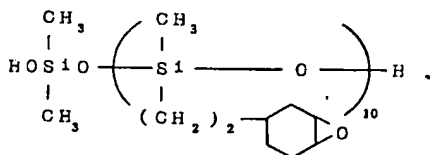
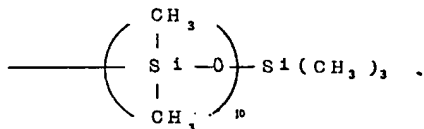
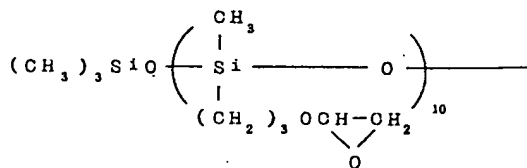


などが例示される。

また上記したイソシアネートとしては2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン・トリレンジイソシアネート、イソホロ^ンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが例示される。

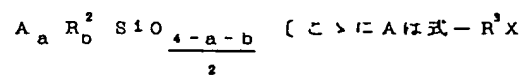
本発明に使用されるパーフルオロアルキル

水素基、 $0.01 \leq a < 3$ 、 $0 \leq b < 2$ 、 $1 \leq a + b \leq 3$]で示されるものであるが、これには次式で示されるものが例示される。

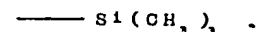
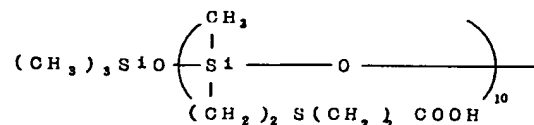
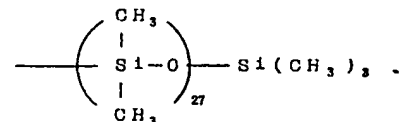
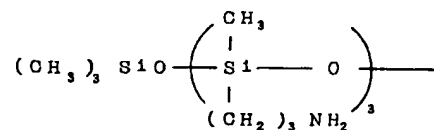
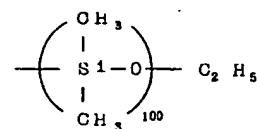
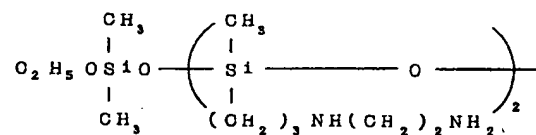


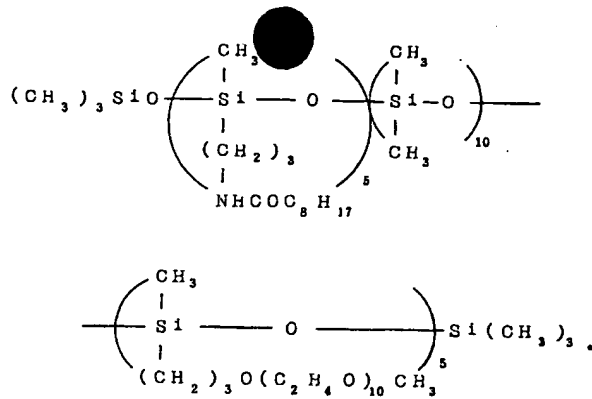
タン化合物は上^記にパーフルオロアルキル基含有アルコールまたはグリコールと有機イソシアネートとをアセトン、メチルエチルケトンのような溶媒中で反応させることによって得ることができるが、これは水溶液として使用しても乳化液としてもよく、乳化液として使用する場合にはこれをアミン酢酸塩として自己乳化タイプとして使用すればよい。

他方、本発明の撥水撥油剤組成物を構成するオルガノポリシロキサンはその分子中に官能基を有するものであることが必要とされ、これは一般式



(R^3 は炭素数1~10の2価の非置換または置換炭化水素、Xはエポキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アミド基、ポリエーテル基などで例示される官能基)で表わされる基、 R^2 は炭素数1~10の1価の非置換または置換炭化





本発明の撥水撥油剤組成物は上記したパーフルオロアルキルウレタン化合物と官能基含有オルガノポリシロキサンを配合することによつて作られるが、この官能基含有オルガノポリシロキサンが0.1重量%以下では原綿に潤滑性が付与されず、またこれを30重量%以上とすると原綿の撥水撥油性が低下するので、これはパーフルオロアルキルウレタン化合物70～99.9重量部と官能基含有オルガノポリシロキサン0.1～30重量部とから構成させることがよく、特に官能基含有オル

ガノポリシロキサ2～5重量部とすることがよいが、この組成物には必要に応じて帯電防止剤、柔軟剤、平滑剤、染料などを添加してもよい。

本発明の撥水撥油剤組成物による原綿の処理は、天然繊維、ポリエステル、アクリルまたはナイロンなどの合成繊維からなる原綿をこの組成物の水溶液または溶剤溶液に浸漬処理するか、この溶液で原綿をスプレー処理してから乾燥すればよく、これによれば原綿にすぐれた撥水撥油性と共に潤滑性、紡績性を付与することができ、したがつてこの原綿から作られたカーベットなどが撥水性、撥油性、耐洗滌性、耐ドライクリーニング性、防汚性にすぐれ、しかもソフトな風合いをもつものになるという有利性が与えられる。

つぎに本発明の参考例、実施例をあげるが、例中における部は重量部を、%は重量%を示したものであり、原綿およびカーベットについての物性はつぎの方法による測定結果を示したものである。

1) 原綿の紡績性

開綿した後、パーフルオロアルキルウレタン化合物と官能基含有シロキサンよりなる油剤で処理し、ついで乾燥したものを糸織機またはギルにかけて夾雑物を取除き、スライバーとする工程において、帯電性、潤滑性を観察することにより紡績性の良否を判定した。

2) カーベットの撥水撥油性

撥水性…… A A T C C 22-1671

スプレー法

撥油性…… A A T C C 118-1766に準

じた方法

3) カーベットの防汚性

○ テスト方法…

水平に敷いた吸収紙の上に試料(20cm×20cm)を拡げ、こゝにホワイトミネラル油と汚損油とを5滴おとし、その上に7.5cm×7.5cmのポリエチレン紙をか

けてから2kgの重りをのせ、60秒後に重りとポリエチレン紙をとりはずし、余分の油を吸収紙で拭きとる。

○ 判定…

黒塗り試験台上に試験布を広げ、判定写真版を試験台の正面、床から1mの位置に置き、標準光源から照射する。

○ 判定級…

- 1.0 著しくシミが残る
- 2.0 相当に # #
- 3.0 僅かに # #
- 4.0 シミが目立たない
- 5.0 シミが残らない

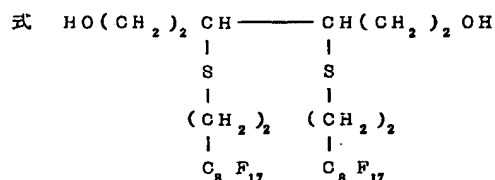
参考例 1.

式 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OH}$ で示されるパーフルオロアルキル基含有アルコール2モルとヘキサメチレンジイソシアネート1モルとから作られたバ

パーフルオロアルキルウレタン化合物100部をメチルイソブチルケトンに溶解し、ついでこれにオクタデシルジメチルアミン塩酸塩を添加して乳化して固形分30%の撥水撥油剤(試料A)を製造した。

つぎにこれを水で10倍に希釈し、これにアクリル原綿を浸漬処理してから150℃で5分間熱処理し、このようにして得た原綿についての紡績性をしらべ、ついでこの原綿を織成してカーベットを作り、このカーベットについての撥水撥油性、防汚性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

参考例 2.



で示されるパーフルオロアルキル基含有グリコール2モル、トリレンジイソシアネート3モル、ジエタノールアミン1モルから作られたパーフルオロアルキルウレタン化合物に乳酸を加えて第4級化した水溶性ウレタン化合物を、その固形分が30%になるように水を加えて撥水撥油剤(試料C)を調製した。

ついで、この試料Cを使用して参考例1と同様の方法でアクリル原綿を処理し、このように処理した原綿の紡績性とこの原綿から作ったカーベットの物性をしらべたところ、第1表に示したような結果が得られた。

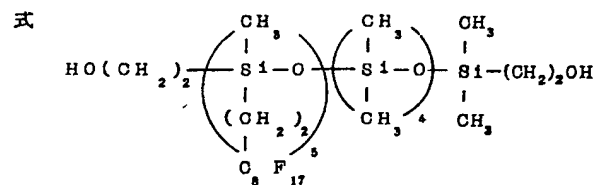
参考例 4.

式 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ で示されるパーフルオロアルキル化合物20部、ステレン6部、メチルメタクリレート4部とからなる単量体組成物に乳化剤Brj35(花王アトラス社

で示されるパーフルオロアルキル基含有グリコール2モル、ダイマー酸ジイソシアネート1モル、メチレンビスジイソシアネート3モルおよびジエタノールアミン2モルから作られたパーフルオロアルキルウレタン化合物を塩酸で第4級化した水溶性ウレタン化合物を固形分30%の撥水撥油剤(試料B)として製造した。

ついでこの試料Bを使用して参考例1と同様の方法でアクリル原綿を処理し、このように処理した原綿の紡績性とこの原綿から作ったカーベットの物性をしらべたところ、第1表に示したような結果が得られた。

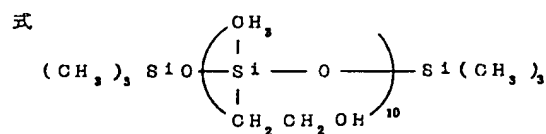
参考例 3.



製商品名)5部と $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1部および水65部を加えて50℃で1時間反応させ、このエマルジョンをろ過して固形分30%の撥水撥油剤(試料D)を作成した。

ついで、この試料Dを使用して参考例1と同様の方法でアクリル原綿を処理し、このように処理した原綿の紡績性とこの原綿から作ったカーベットの物性をしらべたところ、第1表に示したような結果が得られた。

実施例 1.



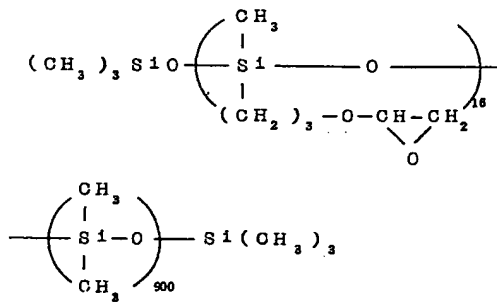
で示される官能基含有オルガノポリシロキサン30部にポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル2部、水68部を加えて乳化して得たエマルジョン10部に、参考例1で得た試料A100部

を加えて撥水撥油剤組 (試料 E) を作った。

つぎにこれを水で10倍に希釈し、これにアクリル原綿を浸漬処理してから150℃で5分間熱処理し、このようにして得た原綿についての紡績性をしらべ、ついでこの原綿を織成してカーベツトを作り、このカーベツトについての撥水撥油性、防汚性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

実施例 2.

式



で示されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン

70℃で10時間反応させたのち、1% HCl 水溶液を添加して中和した。つぎに、このエマルジョン10部に参考例3で得た試料C100部を加え、さらに水を加えて固形分が30%の撥水撥油剤組成物 (試料 F) を作成した。

ついで、この試料 F を使用して実施例1と同様の方法でアクリル原綿を処理し、このように処理した原綿の紡績性とこの原綿から作ったカーベツトの物性をしらべたところ、第1表に示したような結果が得られた。

ン30部にポリオキシエチレントリデシルアルコールエーテル5部と水65部を加えてエマルジョンを作り、このエマルジョン10部に参考例2で得た試料B100部と水を加えて固形分30%のエマルジョン型撥水撥油剤組成物 (試料 F) を作った。

つぎにこの組成物を水で10倍に希釈し、これをアクリル原綿にスプレー処理し、150℃で5分間熱処理し、このように処理した原綿の紡績性をしらべると共に、この原綿から作ったカーベツトの物性をしらべたところ、後記第1表に示したとおりの結果が得られた。

実施例 3.

γ-アミノプロピルジメチルシラン3部、オクタメチルシクロテトラシロキサン27部、乳化剤コータミン24P (花王アトラス社製商品名) 2部、KOH 3部を水65部に入れて乳化し、

表 1

試料	原綿の紡績性	撥水性	撥油性	防汚性	
				DC-0回	DC-3回
試料 A	不良	90	70	4	3
B	"	100	100	5	4
C	"	100	90	5	4
D	"	100	90	5	3
試料 E	良好	80	80	5	4
F	"	100	100	5	5
G	"	90	100	5	5
比較例					
実施例					